DE

QUELQUES ACÉTONES

ET

DE LEURS DÉRIVÉS.

THÈSE DE CHIMIE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE STRASBOURG,

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

Le Mercredi 31 Août 1853, à onze heures du matin,

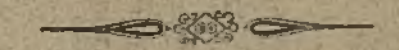
POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN,

PAR

EUGÈNE-THÉODORE JACQUEMIN,

DE SCHIRMECK (VOSGES),

Lauréat, préparateur en chef de l'école de pharmacie de Strasbourg.



STRASBOURG,

IMPRIMERIE DE PH. ALB. DANNBACH, RUE DU BOUCLIER, 1.

1853.

A MON PÈRE

ET



A MA MÈRE,

Piété filiale.

E. JACQUEMIN.

A M. OPPERMANN,

Directeur de l'école supérieure de pharmacie de Strasbourg,

Respect et reconnaissance.



E. JACQUEMIN.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE STRASBOURG.

PROFESSEURS :

MM. Oppermann . . . . pharmacie.
Kirschleger . . . histoire naturelle médicale.
Loir . . . . . chimie.
Oberlin , . . . matière médicale.
Béchamp (suppléant), toxicologie et physique.

AGRÉGÉ :

M. Béchamp.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. Caillot, Fée } membres de la Faculté de médecine.
Loir . . président.
Oberlin
Béchamp.

L'école a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend les approuver ni les improuver.

DE

QUELQUES ACÉTONES

ET

DE LEURS DÉRIVÉS.

Les acides organiques de la série $C^nH^nO^4$ et quelques autres encore se décomposent, lorsqu'on soumet à la distillation sèche leurs combinaisons avec les alcalis, en carbonates et en corps neutres particuliers, qui diffèrent de ces acides par un équivalent d'acide carbonique en moins. On désigne sous le nom d'acétones tous ces corps d'origine commune. La réaction qui leur donne naissance est toujours très-nette, ainsi :

$$C^4 H^3 O^3 CaO = Co^2 CaO + C^3 H^3 O$$

Acétate calcique — Acétone.

$$C^8 H^7 O^3 CaO = Co^2 CaO + C^7 H^7 O$$

Butyrate calcique. — Butyrone.

Cependant les composés de cette classe, l'une des plus intéressantes de la chimie organique, ont été peu étudiés, et, à part l'acétone, qui en est le type, on ne connaît rien ou peu de choses de l'histoire des autres.

L'acétone a été principalement l'objet des recherches des chimistes, et nous connaissons un grand nombre de ses produits de transformation. Parmi ceux-ci il en est d'éthériformes, qui ont donné lieu à des rapprochements impossibles, et ont conduit KANE à considérer l'acétone comme un véritable alcool. Ces composés n'ont d'analogie avec les éthers que par leur mode de formation et une ressemblance de propriétés physiques : ils en sont l'image ; aussi réser-

vons-nous le nom d'*éthers* aux dérivés des alcools, et proposons-nous d'appeler *éthérides* ceux des acétones. On pourrait, à la rigueur, généraliser le nom de chlorobutyrène, que M. Chancel donne au composé obtenu par l'action du chloride phosphorique sur la butyrone, et dire, par exemple, chloracétène, iodacétène. Je n'adopte pas cette nomenclature, car elle tend à faire supposer l'existence d'un nombre trop grand d'hydrogènes carbonés.

La création de radicaux hypothétiques est bonne en elle-même, parce qu'elle peut amener le progrès dans la science, en rendant un compte plus exact des phénomènes qui se passent sous nos yeux. L'abus qu'on en fait est nuisible : c'est encombrer la science d'inutilités et l'arrêter dans sa marche que d'entasser hypothèse sur hypothèse.

Les autres acétones sont à peine connues ; on a fait réagir l'acide nitrique sur deux ou trois, sans jamais aller plus loin. Cependant ces composés éthériformes ne pouvaient être particuliers à l'acétone mésitylique ; aussi ai-je pu en obtenir un certain nombre avec d'autres acétones. L'étude de ces nouveaux corps laisse beaucoup à désirer ; le peu de temps dont j'avais à disposer ne m'a pas permis de la compléter comme je l'espérais. Je les présente toutefois à la critique indulgente de mes juges, parce qu'ils servent à établir des rapprochements, à apprécier le rapport intime qui rattache les acétones les unes aux autres.

Je vais traiter successivement des acétones engendrées par la décomposition des acides $C^nH^nO^4$, et je terminerai par la benzone et la lactone, qui, bien que s'écartant de la formule générale, ne peuvent en être séparées à cause de leurs propriétés en tout semblables.

ACÉTONE MÉSITYLIQUE.

C'est sans contredit le plus intéressant des corps de cette classe. Connu depuis longtemps, son étude a été faite et reprise à différents intervalles, et demande encore à être complétée. Examinons d'abord les circonstances de sa formation. Chaque fois que l'on soumet un acétate à la distillation sèche il se dégage de l'acétone. Si c'est un sel dont la base peut retenir l'acide carbonique au rouge, il restera un carbonate : les acétates de potasse, de soude, etc., sont dans ce cas. La base abandonne-t-elle au contraire l'acide carbonique à cette température, il passe un mélange d'acide carbonique et d'acétone : c'est ce qu'on remarque avec les acétates de magnésies, de manganèse, etc. Quand la base est d'une réduction facile, comme dans l'acétate d'argent par exemple, il se dégage à la fois de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'oxyde carbonique, de l'eau et de l'acétone : le résidu consistera en métal et charbon dans un grand état de division.

L'acétone est un produit constant de la décomposition de l'acide acétique au rouge obscur, et cela se conçoit sans peine d'après ce qui précède. Le dédoublement se fait avec netteté, il ne se forme pas de dépôt de charbon, et l'on recueille de l'acétone, de l'acide carbonique, de l'oxyde carbonique, et de l'hydrogène carboné. Si l'on chauffe le tube en porcelaine au-delà du rouge obscur, la réaction est plus complexe, il y a dépôt de charbon et dégagement de différents gaz accompagnés d'une huile empyreumatique brune.

On rencontre également ce corps parmi les produits de la distillation du bois, et c'est évidemment par suite de l'altération d'une certaine quantité d'acide pyroligneux.

Il se forme aussi lorsque l'on chauffe du sucre, de la gomme, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, etc., avec de la chaux.

Voyons maintenant comment on le prépare dans les laboratoires.

Zeise, conseille l'emploi d'un mélange de deux parties d'acétate de plomb cristallisé et d'une de chaux vive. On se contente souvent de décomposer l'acétate de chaux bien sec. La réaction qui donne naissance à l'acétone est fort simple. L'acétone diffère de l'acide acétique, comme nous le savons, par l'élimination d'un équivalent d'acide carbonique. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^4 H^3 O^3 CaO = Co^2 CaO + C^3 H^3 O.$$

On rectifie le produit obtenu sur du chlorure calcique en ayant soin de ne recueillir que les trois premiers quarts ; le quatrième renferme de l'acétone et un corps oléagineux auquel Kane a donné le nom de *dumasine*. Ce dernier composé, incolore quand il est pur, bout à la température de 120°; sa saveur est brûlante, son odeur désagréable et empyreumatique. Formule = $C^{10}H^8O$. Densité de vapeur = 5,204 correspondant à deux volumes.

L'acétone est un liquide d'une limpidité parfaite, très-mobile, d'une saveur mordicante, d'une odeur particulière pénétrante. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther. Mêlé à l'eau il s'en sépare et surnage quand on y ajoute du chlorure de calcium ou de la potasse caus-

tique. L'acétone est très-inflammable et brûle avec une flamme brillante.

Point d'ébullition = 55°,6. Densité = 0,792. Densité de vapeur = 2,022. Formule = C^3H^3O correspondant à deux volumes de vapeur. On la double souvent, elle correspond alors à quatre volumes de vapeur.

D'après les analyses de MM. Dumas et Liebig l'acétone se compose de :

Carbone	62,52
Hydrogène	10,27
Oxygène	27,21
	100,00

Les transformations de l'acétone par les divers agents sont nombreuses et ont servi de point de départ à quelques théories sur sa constitution ; nous allons les étudier successivement, en tachant d'être aussi méthodique que possible.

ACTION DE L'OXYGÈNE.

On n'obtient point comme on pouvait s'y attendre d'acide particulier correspondant. L'oxygène transforme l'acétone, au contact de la mousse de platine, en acide acétique. On arrive au même résultat avec des corps pouvant céder facilement de l'oxygène, l'acide chrômique par exemple.

ACTION DU CHLORE.

D'après MM. Dumas et Kane, le chlore sec donne avec l'acétone un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle, d'une odeur pénétrante bouillant à 126° et décomposable à cette température. Ce chloral de l'acétone a pour

formule $C^6H^4Cl^2O^2$. Par la potasse il donne du chlorure potassique et un nouvel acide qui n'a pas été étudié.

M. Bouis a obtenu trois dérivés chlorés de l'acétone, par substitution dans l'étude qu'il fit de l'action du chlore sur l'esprit de bois :

L'acétone bichloré. $C^6 H^4 Cl^2 O^2$.

L'acétone trichloré. $C^6 H^3 Cl^3 O^2$.

L'acétone quadrichloré. $C^6 H^2 Cl^4 O^2$.

M. Stædeler, au moyen du chlorate potassique qu'il ajoute par portions à un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique, obtient par substitution différents produits chlorés qui se déposent en peu de temps, sous forme de gouttelettes oléagineuses. La quantité de chlore qu'ils contiennent fait varier singulièrement leurs propriétés, moins celle-ci est forte plus leur odeur est insupportable, plus l'inflammation qu'ils déterminent sur les tissus est intense. La potasse brunit et résinifie les produits peu chlorés, tandis qu'elle est sans action sur ceux riches en chlore. L'acide sulfurique se comporte de même. Une chose digne de remarque, c'est la différence de solubilité dans l'eau, différence telle que la chaleur de la main suffit pour troubler une liqueur saturée à froid, et qu'à la température de 50 à 60° la majeure partie des composés se sépare sous forme de gouttelettes pesantes.

Ces corps oléagineux peuvent être obtenus en diverses circonstances, et la distillation des acides quinique, citrique ou gallique, avec le chlorate potassique et le chloride hydrique en produit de fortes quantités. M. Stædeler ne dit pas si ces corps sont identiquement les mêmes que ceux dont nous avons déjà parlé, ou si ce sont des isomè-

res. Toutefois il apporte un exemple de substitution de plus dans le composé $C^6HCl^5O^2$, qu'il représente par

$$C^2 \left\{ \begin{matrix} C^2Cl^3 \\ C^2HCl^2 \end{matrix} \right\} O^2.$$

Il lui a fallu l'intervention des rayons solaires. L'acétone pentachloré est un liquide assez fluide, incolore, d'une saveur brûlante, aromatique particulière, et d'une odeur analogue à celle du chloral. Son point d'ébullition est situé vers 190°, et sa densité entre 1,6 et 1,7. Il forme avec 8 équivalents d'eau un composé cristallisant en tables rhombiques, fusible à 16°.

M. Plantamour, par l'action du chlore gazeux sur l'acide citrique, sous l'influence des rayons solaires, obtient un composé auquel il donne la formule $C^8Cl^8O^5$. Selon M. Stædeler sa composition s'accorde tout aussi bien avec

$$C^2 \left\{ \begin{matrix} C^2Cl^3 \\ C^2Cl^3 \end{matrix} \right\} O^2.$$

Les propriétés de l'acétone hexachloré se confondent avec celles du précédent. Il forme avec deux équivalents d'eau un hydrate cristallin, fusible de 15 à 16°.

La distillation d'un mélange d'acétone et de chlorure de chaux donne du chloroforme.

ACTION DU BRÔME.

M. Cahours a obtenu un acétone tribrômé,

$$C^6H^3Br^3O^2.$$

ACTION DU PHOSPHORE.

Zeise, en faisant réagir le phosphore, obtint trois acides phosphorés, ce sont les acides phosphacétique, acéphosique et acéphogénique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Distillons-nous un mélange d'acide sulfurique et d'acétone, nous allons obtenir deux dérivés différant de ce dernier, l'un par deux équivalents d'eau, l'autre par un seul. L'alcool placé dans les mêmes circonstances donne l'hydrogène bicarboné et l'éther. Si nous saturons par le carbonate barytique un mélange d'acétone et d'acide sulfurique, nous en retirerons un acide copulé, l'analogue de l'acide sulfovinique. KANE, l'auteur de ces rapprochements, fit de l'acétone un alcool qu'il nomma alcool mésitylique. Sans nous prononcer encore sur la valeur de ces idées, passons en revue ces produits de la catalyse.

Mésitylène. — On le prépare en distillant avec précaution deux parties d'acétone et une d'acide sulfurique.

$$C^6H^6O^2 - 2HO = C^6H^4 + 2HO.$$

La réaction est très-vive et souvent la masse se boursoufle et sort de la cornue. Avec le mésitylène il passe de l'eau, de l'acide sulfureux et une petite quantité d'éthéride mésitylique; on remarque dans le vase distillatoire une matière brune, résineuse, qui n'a pas été examinée. On lave à plusieurs reprises à l'eau alcaline et à l'eau pure le liquide jaunâtre qui nage dans le récipient; on le rectifie ensuite au bain-marie pour le débarrasser de l'eau et de l'acétone qu'il peut retenir, et après un contact plus ou moins prolongé avec le chlorure calcique on recueille ce qui passe à 155°.

Le mésitylène est incolore, oléagineux, plus léger que l'eau; son odeur est alliacé, sa flamme éclairante et fuligineuse.

Point d'ébullition, selon KANE = 155°,6. M. HOFMANN, par des rectifications répétées et fractionnées, le comprend entre 155 et 160° :

Le mésitylène absorbe le chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique et forme un composé cristallin. Ces cristaux sont des aiguilles prismatiques incolores à quatre pans, que l'on peut sublimer sans altération. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther bouillant. KANE fait dériver ce mésitylène chloré d'un radical le ptéléyle, et lui donne le nom de chlorure de ptéléyle.

Par l'action du brôme, M. CAHOURS a obtenu un composé brômé cristallisé en aiguilles blanches.

Dans la distillation de l'acétone avec le phosphore et l'iode, il reste comme produits fixes un acide du phosphore que l'on dissout dans l'eau, et un corps pulvérulent qui, repris par l'éther bouillant, laisse déposer des écailles d'un jaune d'or. C'est l'iodure ptéléylique de KANE ; l'analyse n'en a pas été faite, aussi sa composition paraît-elle douteuse.

L'acide sulfurique fumant réagit sur le mésitylène et il en résulte l'acide sulfomésitylénique de M. HOFMANN. Le sel de plomb est soluble et cristallisable en aiguilles blanches.

Lorsqu'on traite le mésitylène par l'acide nitrique, il y a d'abord, selon KANE, production d'oxyde ptéléylique, puis en prolongeant l'ébullition on arrive à l'aldéhyde mésitylique $C^6H^4O^2$. C'est un liquide épais, jaune-rouge, plus lourd que l'eau, d'une odeur pénétrante. Elle absorbe l'ammoniaque et réduit alors le nitrate argentique.

M. CAHOURS, au moyen d'un mélange sulfurico-nitrique, a obtenu le mésitylène mononitrique, et le mésitylène tri-

nitrique. Le premier traité par une dissolution alcoolique de potasse s'échauffe et donne par distillation une petite quantité d'un corps se rapprochant des alcaloïdes par ses propriétés, et un isomère du mésitylène mononitrique, cristallisant en tables d'une grande beauté.

Avec l'acide nitrique moyennement concentré, il se forme, suivant les indications de M. Hofmann, du mésitylène binitrique, cristallisé en fort belles aiguilles fines. M. Maule, mettant à profit l'action réductrice du sulfure ammonique a découvert un nouvel alcaloïde, la nitromésidine.

On a dû remarquer que nous n'avions donné ni la composition du mésitylène, ni celle de ses dérivés, c'est que la formule du mésitylène demande à être discutée, et nous ne pouvions commencer par le faire, car il fallait puiser les meilleurs arguments dans la connaissance de ses transformations. Le mésitylène renferme en centièmes :

Carbone	90,029
Hydrogène	9,071
	100,000

Ces nombres conduisent à la formule brute C^3H^2 que Kane vint à doubler lorsqu'il eut analysé son chlorure de ptéléyle. Plus tard M. Cahours fit voir que la densité du mésitylène ne s'accordait pas avec cette formule. En effet, C^6H^4 correspond à 2 volumes de vapeur, tandis que l'équivalent des autres hydrogènes carbonés correspond à 4 volumes. Pour être conséquent on doubla l'équivalent du mésitylène. Tout semblait dit, lorsqu'une judicieuse remarque de M. Hofmann remit tout en question. Le point d'ébullition du mésitylène est en désaccord complet avec la formule qui précède. Le benzine $C^{12}H^6$ bout à 80°, et le mésitylène, $C^{12}H^8$, qui renferme même nombre d'équiva-

lents de carbone, et deux d'hydrogène en plus, devrait pour ce fait bouillir au-dessous de 80°, et cependant il entre en ébullition à 155° : M. HOFMANN accorde cette propriété avec l'équivalent du mésitylène en écrivant $C^{18}H^{12}$. Toute fois cette seule considération n'était pas suffisante pour motiver un changement aussi profond, et ce qu'on gagnait en rigueur d'un côté était perdu de l'autre par la création d'une singulière anomalie, je veux parler du mode de condensation de la vapeur, la nouvelle formule représentant 6 volumes. La découverte de l'acide sulfomésitylénique et de la nitromésidine confirma la manière de voir de M. HOFMANN. La composition du sulfomésitylénate de plomb s'exprime par

$$PbO, SO^3\, C^{18} \begin{matrix} H^{11} \\ SO^2 \end{matrix},$$

celle de la nitromésidine par

$$C^{18} \begin{matrix} H^{10} \\ Az\, O^4 \\ Az\, H^2 \end{matrix}$$

Formulons maintenant le mésitylène et sa série.

Mésitylène		$C^{18}\, H^{12}$
—	trichloré	$C^{18} \begin{matrix} H^9 \\ Cl^3 \end{matrix}$
—	tribrômé	$C^{18} \begin{matrix} H^9 \\ Br^3 \end{matrix}$
—	triiodé	$C^{18} \begin{matrix} H^9 \\ I^3 \end{matrix}$
—	mononitrique	$C^{18} \begin{matrix} H^{11} \\ Az O^4 \end{matrix}$
—	binitrique	$C^{18} \begin{matrix} H^{10} \\ 2\, Az O^4 \end{matrix}$
—	trinitrique	$C^{18} \begin{matrix} H^9 \\ 3\, Az O^4 \end{matrix}$
Acide sulfomésitilénique		$SO^3\, HO, C^{18} \begin{matrix} H^{11} \\ SO^2 \end{matrix}$
Nitromésidine		$C^{18} \begin{matrix} H^{10} \\ Az\, O^4 \\ Az\, H^2 \end{matrix}$

Ethéride mésitylique, oxyde mésitylique de KANE. — On l'obtient, par distillation l'acétone avec de l'acide sulfurique,

mais en faible quantité et très-impur. L'emploi de la méthode indirecte est préférable. On dissout du chlorure mésitylique dans l'alcool, et on y ajoute une solution alcoolique d'hydrate potassique, jusqu'à réaction alcaline. On y verse ensuite 6 à 8 volumes d'eau, on décante le liquide oléagineux et on le rectifie sur du chlorure calcique.

L'oxyde mésitylique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique de menthe poivrée, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau; brûlant avec une flamme brillante. Point d'ébullition = 120° formule C^6H^5O

Composition :	Carbone	63,313
	Hydrogène	10,177
	Orygène	16,510
		100,000

Acide sulfomésitylique de Kane. — Suivant les proportions d'acide sulfurique que l'on emploie, on obtient un acide copulé renfermant un équivalent d'oxyde mésitylique et un d'acide sulfurique, ou bien un d'oxyde mésitylique et deux d'acide sulfurique. Le mélange se fait à la manière ordinaire, on étend d'eau, et on sature par le carbonate de baryte ou de plomb. Il suffit pour mettre ces acides en liberté de traiter le sel barytique par des quantités exactement pesées d'acide sulfurique. On ne peut les chauffer, car l'élévation de température les décompose en différents produits, parmi lesquels domine l'éthéride mésitylique.

Le sulfomésitylate calcique, $CaO,SO^3C^6H^5O$, retient un équivalent d'eau. Il forme des cristaux fins, déliés. Il détonne lorsque desséché on l'arrose avec de l'acide nitrique.

Le bisulfomésitylate calcique $2\,CaO,C^6H^5O\,2SO^3$ est déliquescent, grenu, il contient aussi un équivalent d'eau qu'on peut éliminer par la chaleur.

Le bisulfomésitylate barytique cristallise en écailles nacrées.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Phosphomésitylate sodique de Kane. — Quand on dissout de l'acide phosphorique vitreux dans de l'acétone, il se dégage de la chaleur, et après saturation par le carbonate sodique, on sépare le phosphomésitylate sodique sous forme de tables rhomboïdales. Ces cristaux sont déliquescents, fondent dans leur eau de cristallisation, et donnent par la calcination 48,8 de phosphate sodique.

Acide hypophosphomésityleux de Kane. — Quand on prépare l'éthéride iodomésitylique, il reste dans la cornue une liqueur épaisse qui, par refroidissement, se prend en masse cristalline ressemblant aux longues fibres soyeuses de l'amianthe. Sa solubilité dans l'eau permet de le séparer de cette poudre jaune que nous avons mentionnée plus haut sous le nom d'iodure de ptéléyle. Saturée par le carbonate barytique, cette dissolution donne deux sels, l'un insoluble, l'autre soluble. Celui-ci, par concentration, fournit une masse blanche, cristalline, composée d'iodure barytique et d'hypophosphomésitylite barytique. L'alcool bouillant dissout le premier, laissant l'autre combinaison, qui, à la suite de ce traitement, est devenue insoluble dans l'eau. L'hypophosphomésitylite barytique chauffé prend feu, et brûle à la manière du phosphore. Son insolubilité dans l'eau n'est qu'apparente : c'est sa grande lenteur à se dissoudre qui le fait juger tel. L'acide nitrique réagit vivement sur lui, surtout quand on élève un peu la température. L'analyse donne en centièmes 19,5 à 20,4 de car-

bone, et 3,65 à 4 d'hydrogène. Kane n'a pas dosé le phosphore. Par oxydation il obtint 74,5 à 75,27 de phosphate acide de baryte, et par la transformation en sulfate 43,8 à 44 de baryte. C'est d'après ces données qu'il a calculé sa formule

$$BaO\,PhO\,C^6H^5O.$$

Cette dernière exigerait 43,8 d'oxyde barytique, 18 de phosphore, 21 de carbone, 3,5 d'hydrogène, et 13,7 d'oxygène.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique produit, d'après Kane, un liquide jaune pâle, formé de deux matières différentes, l'aldéhyde mésitylique et le nitrite d'oxyde de ptéléyle. Selon que l'action est plus ou moins vive, l'un ou l'autre prédomine. Nous connaissons déjà l'aldéhyde mésitylique, il nous reste à dire deux mots du nitrite d'oxyde de ptéléyle. C'est un liquide plus pesant que l'eau et décomposable par lui, qu'on ne peut distiller sans altération, et qui détonne avec violence lorsqu'on le chauffe dans la flamme d'une lampe à alcool. Il est soluble dans les alcalis, qu'il colore en brun. Sa formule est $C^6H^5O\,AzO^3$.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU CHLORIDE PHOSPHORIQUE.

Éthéride chloromésitylique. — Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans de l'acétone, on obtient une liqueur épaisse, noire, qui est cet éthéride mélangé de produits secondaires. Cette transformation est longue, malgré la violence avec laquelle le gaz est absorbé. On lave rapidement à l'eau, afin d'enlever la plus grande partie de

l'acide chlorhydrique ; on laisse digérer avec l'oxyde plombique, on dessèche ensuite sur le chlorure de calcium. Je préfère, afin d'éviter l'emploi de l'eau, et parce que le rendement est plus considérable, saturer par le carbonate sodique en morceaux, et reprendre par l'éther, que l'on chasse par une faible élévation de température, ou en l'abandonnant à l'évaporation spontanée. Si le chlorure mésitylique était stable, on pourrait, par distillation, le débarrasser de ses impuretés ; mais la chaleur le décompose, surtout en acide chlorhydrique et en mésitylène.

Lorsqu'on veut obtenir l'éthéride chloromésitylique aussi pur que possible, il faut suivre le procédé indiqué par Kane. On ajoute peu à peu à l'acétone du chloride phosphorique. Pour éviter les produits secondaires, on entoure de glace le vase dans lequel on opère. Si l'acétone est hydraté, la réaction se fait avec violence ; les éléments de l'eau transforment le chloride en acide phosphorique et en chloride hydrique, qui, à l'état naissant, catalyse l'acétone mésitylique et donne de l'éthéride chloromésitylique. Dans le cas où l'acétone serait complétement anhydre, le chloride phosphorique réagirait sur les éléments même de ce corps, et déterminerait la formation de l'eau aux dépens de celui-ci. L'addition du chloride achevée, on ajoute de l'eau, ce qui renouvelle la réaction, et on purifie comme précédemment.

Je rapporte l'expérience telle qu'elle se trouve indiquée dans tous les ouvrages. Les choses se passent-elles aussi simplement, production d'acide phosphorique et de chloride hydrique, puis d'éthéride? C'est bien le résultat final, mais l'intermédiaire a été oublié ou plutôt inaperçu. Dans

la production des différents composés que j'ai pu obtenir avec quelques acétones par l'action du chloride phosphorique, j'ai constamment remarqué qu'il se formait du chlorure de phosphoryle. Vient-on à ajouter de l'eau, ce dernier se détruit; les acides chlorhydrique et phosphorique qui en résultent entrent en dissolution, et le composé éthériforme se sépare.

L'éthéride chloromésitylique est un liquide oléagineux, plus lourd que l'eau; son odeur caractéristique n'a rien de désagréable; il brûle avec une flamme verte sur les bords. On ne peut le conserver ni sous l'eau, ni même à l'état sec; il donne peu à peu naissance à de l'acide chlorhydrique et à du mésitylène. Cependant dès que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique en certaine quantité, la décomposition s'arrête. Il est un peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Formule = C^6H^5Cl

Composition :	Carbone	47,127
	Hydrogène	6,524
	Chlore	46,349
		100,000

Acide acétonique. — M. Stædeler le prépare en faisant évaporer lentement un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique étendu. Ses cristaux prismatiques ont une saveur et une réaction fortement acides, sont solubles dans l'eau, l'alcool. Il fond en un liquide huileux incolore, qui, par refroidissement, se prend en masse cristalline. Lorsqu'on opère cette fusion en présence d'un excès de potasse, il se dégage de l'acétone. L'acide sulfurique concentré le décompose avec abondant dégagement de gaz.

L'acétonate zincique $ZnO,C^8H^7O^5 + 2aq$ ressemble au

lactate, seulement il est fort peu soluble dans l'eau. Ses cristaux sont petits et prismatiques, ou bien il se présente sous forme de masses cristallines fibreuses satinées, perdant dans le vide leur eau de cristallisation.

On n'a pu obtenir le sel d'argent par double décomposition de l'acétonate ammonique et du nitrate argentique : il se dépose de l'argent métallique floconneux.

ACTION DU BRÔMURE DE PHOSPHORE.

Éthéride brômomésitylique. — Je l'ai obtenu par l'action du brômure de phosphore sur l'acétone. Voici quelques détails sur sa préparation.

Quand sur 20 parties d'acétone et une de phosphore on verse 7 à 8 parties de brôme, il se produit une réaction des plus violentes. Pour éviter les projections et l'inflammation du phosphore, qui pourrait déterminer la rupture de l'appareil, et pour se soustraire à l'action irritante des vapeurs de brôme, je le fais arriver lentement au moyen d'une pipette bouchée à la partie supérieure par un tampon de cire molle et effilée inférieurement. On brise l'effilure en appuyant à faux contre les parois de la cornue, la température s'élève, et il se dégage d'épaisses vapeurs d'acide brômhydrique. Quand la réaction est terminée, on peut distiller, mais c'est aux dépens du produit, que la chaleur altère sensiblement. Il reste dans la cornue une substance noire piciforme, contenant de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique. En chauffant davantage, on en sublime parfois une poudre jaune, qui est peut-être un produit analogue à celui que Kane obtint en préparant l'éthéride iodomésitylique. Nous ne l'avons pas examiné :

du reste sa formation n'est point constante. Le liquide qui passe est quelquefois fort peu coloré; on le lave rapidement au carbonate de soude, puis à l'eau, afin d'enlever l'acide et l'excès d'acétone, ou bien après un premier lavage à l'eau on le met digérer sur de l'oxyde plombique. On ne peut le dessécher sur le chlorure calcique, au contact duquel il s'altère rapidement.

Il vaut infiniment mieux faire réagir le brôme sur l'acétone hydraté et le phosphore à la température la plus basse possible, verser ensuite le produit dans un flacon à moitié rempli d'éther, et agiter avec de la litharge. La vapeur d'éther a déplacé tout l'air du flacon, et l'altération n'a pas lieu, même après un contact d'une journée. Lorsque la liqueur est neutre, on la dessèche sur du chlorure de calcium, qui alors ne l'altère plus, et on la distille dans un appareil rempli d'hydrogène sec, dont on maintient le dégagement pendant toute la durée de l'opération. Ce dégagement continu n'a pas seulement pour but d'empêcher l'accès de l'air, il enlève les vapeurs à mesure qu'elles se produisent et facilite la distillation, qui se fait à une température bien inférieure à celle du point d'ébullition de la substance. On sépare ce qui passe avant 80° : c'est un mélange d'éther et de l'excès d'acétone. Il est important de ne pas chauffer trop au-dessus de 100°, pour éviter une décomposition. Vers 135° l'ébullition commence, mais ce n'est plus de l'éthéride brômomésitylique seulement qui distille, c'est surtout du mésitylène et d'autres produits secondaires, de l'acide brômhydrique, et il reste un dépôt charbonneux.

L'éthéride brômomésitylique pur est un liquide incolore,

plus lourd que l'eau, dans laquelle il est très-peu soluble. Il se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther. Son odeur caractéristique n'a rien de désagréable en très-petite quantité, mais une inspiration ordinaire irrite vivement la muqueuse nasale. Son action sur les yeux est bien plus à redouter, car il est impossible de s'y soustraire, et il suffit de quelques gouttes répandues dans un vaste laboratoire pour exciter un larmoiement général. Chaque fois qu'il m'a fallu manier ce corps, même en plein air, j'y ai gagné une ophtalmie douloureuse.

L'éthéride brômomésitylique ne peut se conserver pur ; il noircit et devient acide souvent au bout d'un quart-d'heure ; aussi, pour l'analyser, l'enferme-t-on de suite dans des ampoules de verre, dont la tare a été préalablement prise. Sa conservation sous l'eau est un peu plus longue.

Voici les résultats donnés par l'analyse :

1[er] dosage de brôme.
Poids du liquide = 0,362.
Poids du brômure d'argent = 0,537.
D'où 0,228 de brôme et en centièmes 62,986.
2[e] dosage de brôme.
Poids du liquide = 0,452.
Poids du brômure argentique = 0,679.
Quantité du brôme = 0,288 et en centièmes 63,716.
Dosage du carbone et de l'hydrogène, la combustion a été faite par le chrômate de plomb.
Poids du liquide = 0,436.
Poids de l'acide carbonique 0,498.
D'où carbone = 0,137 et en centièmes 31,674.
Poids de l'eau = 0,179.
D'où hydrogène = 0,019, et en centièmes 4,334.

D'après cela :

Par expérience.		Par calcul.	
Carbone	= 31,674	C	= 30,2521
Hydrogène	= 4,334	H	= 4,2017
Brôme	= 63,716	Br	= 65,5462
	99,724		100,0000

Il y a une différence de 0,276, cela tient sans doute à ce que la substance n'était pas complétement anhydre. De plus, je trouve plus de carbone et beaucoup moins de brôme que ne le voudrait la théorie, je ne puis l'attribuer qu'à de l'acétone ou de l'éther retenus malgré la température bien supérieure à leurs points d'ébullition.

Divisant chacun de ces nombres par son équivalent :

$$\text{Carbone} = \frac{31,674}{6} = 5,279$$

$$\text{Hydrogène} = \frac{4,334}{1} = 4,334$$

$$\text{Brôme} = \frac{63,716}{78} = 0,816$$

Ces quotients présentent sensiblement entre eux les rapports des nombres 6, 5 et 1. La formule qu'il convient donc de donner à ce nouveau composé est C^6H^5Br.

Je n'ai pas étudié encore les transformations que pourrait éprouver l'éthéride brômomésitylique, je ne signale qu'un fait sur lequel je me propose de revenir plus tard, c'est sa décomposition par l'ammoniaque. Lorsqu'on soumet à une ébullition dans l'eau pendant une ou deux heures des tubes scellés à la lampe contenant de l'ammoniaque et cet éthéride, ce dernier disparaît et la liqueur laisse déposer des cristaux incolores, lamelleux. Nous avions trop peu de produit pour en tenter l'étude. Les belles expériences de MM. Wurtz et Hofmann ont enrichi la science d'une nombreuse série d'ammoniaques composées, dernièrement M. Cloez a pu produire l'acétyliaque et la formyliaque au moyen de la liqueur des hollandais : supposer l'existence d'alcaloïdes analogues que l'on produirait avec les acétones en se plaçant dans les mêmes circonstances n'a rien qui choque la raison.

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE.

Ethéride iodomésitylique. — Quand on distille un mélange d'iode, d'acétone et de phosphore, il passe de l'acide iodhydrique et un liquide oléagineux très-lourd et coloré en brun noir par un excès d'iode. On le décolore soit à l'aide de la potasse étendue, soit à l'aide de la litharge. Nous avons dit précédemment que le résidu de la distillation renfermait cet acide hypophosphomésityleux et un composé jaune dont Kane a fait l'iodure de ptéléyle. On peut aussi préparer l'éthéride iodomésitylique en ajoutant un bâton de phosphore à une dissolution d'iode dans l'acétone. L'eau en sépare le composé que l'on débarrasse de l'excès d'acide à la manière ordinaire. Toutefois le peu de stabilité de ce corps empêche son obtention à l'état de pureté complète. On pourrait l'avoir anhydre en se mettant dans les conditions que j'ai indiquées pour l'éthéride précédent. Il est plus lourd que l'eau ; son odeur a de l'analogie avec celle de l'iodure d'éthyle. La chaleur le décompose en iode, acide iodhydrique et mésitylène, avec dépôt de charbon.

ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE ET DU SULFIDE CARBONIQUE.

J'obtiens par l'action directe du sulfide hydrique sur l'acétone un composé sulfuré d'une odeur alliacée insupportable. Il suffit pour cela de faire passer le courant de gaz dans l'acétone étendu d'eau jusqu'à saturation. On filtre pour se débarrasser du soufre qui se dépose parfois, puis par l'agitation avec l'éther, et l'évaporation de celui-ci on en retire une huile jaune nauséabonde.

D'après Kane par distillation de l'éthéride chloromésity-

lique avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate potassique, on obtiendrait de l'éthéride sulfomésitylique. On conçoit l'existence d'un éthéride sulfuré correspondant aux éthérides chlorés, brômés, etc., mais pourquoi alors employer le sulfhydrate? Kane n'a pas manqué de signaler son odeur fétide.

M. Hlasiwetz dans un travail fort étendu donne la composition de quelques combinaisons sulfurées avec des formules peu en harmonie avec le langage habituel. Nous ne les dénaturerons pas afin de ne point leur enlever leur cachet d'originalité. Prévenons seulement que pour lui l'acétone est $C^6H^5 + HO$. Par distillation du sulfomésitylate de chaux il a obtenu un liquide à odeur alliacée qu'il note

$$3(C^6H^6) + S + HS + 8aq,$$

et un autre

$$C^6H^5S + 2HS.$$

L'huile sulfurée provenant du quintisulfure donne avec le chlorure platinique un corps représenté par

$$C^{60}H^{50}Pt^{14}S^{26}C^8$$

les huiles se désulfurent en partie par les alcalis, l'odeur d'ail disparaît et on arrive au produit

$$C^6H^6S + C^6H^5O + 23HO.$$

Lorsqu'on met en contact de l'acétone avec son volume de sulfure de carbone, et deux volumes d'ammoniaque, il se dépose au bout de deux à trois jours des cristaux lamelleux qui font place à des cristaux plus compacts d'un jaune orangé. Il ne nous dit pas la composition des cristaux lamelleux, mais voici celle des cristaux compacts :

$$C^{30}Az^3H^{26}S^9, \text{ ou } 2(C^6H^6S) + C^2AzH^2S^3 + 2(C^6H^6, C^2AzS^2).$$

Cette combinaison sulfocarbamique et sulfocyanique d'acétonyle C^6H^6, dissoute dans l'alcool et traitée par le

chlorure platinique donne, un précipité brun formé de

$$C^{30} Az^3 H^{26} S^9 + 3PtS^2.$$

Le chlorure mercurique produit une réaction semblable et le composé qui en résulte possède une formule tellement compliquée qu'on se croirait ramené au temps où l'on admettait les combinaisons des corps en toutes proportions. Voici cette formule :

$$C^{30} Az^3 H^{26} S^9 + 27HgS + 18ClHg.$$

L'acétonylamide et sulfocyanocétonyle est un produit de décomposition de la solution alcoolique bouillante. Sa formule est

$$C^{36} H^{36} Az^5 S^6.$$

M. Stædeler donne au sulfocarbamate une autre formule également bien d'accord avec les analyses de M. Hlasiwetz,

$$C^{20} H^{18} Az^2 S^4 + 2SH.$$

Il envisage ce composé comme le sulfure hydraté d'une base organique sulfurée, la carbothiacétonine $C^{20}H^{18}Az^2S^4$.

Le composé platinique aura de préférence pour formule

$$C^{20} H^{18} Az^2 S^4, PtS^2 + PtCl^2.$$

D'après lui le composé mercuriel n'est autre que le sulfure basique du chlorure mercurique, $HgCl + 2HgS$, mélangé d'une petite quantité de chlorhydrate de carbothiacétonine.

ACTION DE LA POTASSE.

Les alcalis à la température ordinaire et au contact de l'air déterminent des transformations sur la nature desquelles la science n'a pas encore prononcé. L'oxigène est absorbé rapidement et il en résulte des corps d'apparence résineuse.

Si l'on fait passer de la vapeur d'acétone sur de l'hydrate

potassique porté au rouge sombre, il se dégage d'après M. Persoz de l'hydrogène protocarboné, tandis qu'il reste dans le tube du carbonate potassique

$$HO\,KO + C^3H^3O = CO^2\,KO + C^2H^4$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE.

Acétonine. — Cet alcaloïde résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, a été obtenu par M. Stædeler dans deux circonstances. En abandonnant à l'évaporation un mélange d'acétone et d'ammoniaque, il reste un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, inaltérable par la potasse, et réduisant les sels argentiques comme l'aldéhyde ammoniacal. Ce produit conservé se décompose spontanément en un alcaloïde auquel il donne le nom d'acétonine. La formation en est plus prompte, lorsqu'on chauffe à 100° de l'acétone saturée d'ammoniaque dans des tubes scellés à la lampe. L'acétonine est un liquide incolore, à réaction alcaline, d'une odeur légèrement urineuse, d'une saveur brûlante. Elle se sépare de sa dissolution aqueuse, quand on y ajoute de la potasse, et devient laiteuse quand on la chauffe.

Sa composition peut se représenter par $C^{18}H^{18}Az^2$.

Le chlorure platinico acétonique, $C^{18}H^{19}Az^2Cl + PtCl^2$, est jaune orangé ; ses cristaux sont des prismes à quatre pans terminés par des plans obliques. Il est insoluble dans l'éther, et soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant légèrement additionné d'acide chlorhydrique.

Le bioxalate d'acétonine,

$$C^{18}H^{18}Az^2\,HO, C^2O^3 + HOC^2O^3 + 2Aq,$$

se dépose d'une solution alcoolique bouillante, en prismes blancs solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

ACTION DU SULFURE AMMONIQUE.

M. Zeise, en saturant d'ammoniaque de l'acétone anhydre et en y introduisant du soufre, a obtenu un composé sulfuré, la thaccétone, qui, par distillation, se dédouble en quatre corps, l'accéthine, la mélathine, la thérythine et l'élathine.

M. Stædeler, en faisant arriver dans de l'acétone des courants d'ammoniaque et d'acide sulfhydrique, forme la thiacétonine, l'analogue de la thialdine. Sa composition est

$$C^{18}H^{19}AzS^{4}$$

Ses propriétés la rapprochent de l'accéthine de Zeise. La thiacétonine cristallise en rhomboèdres jaunâtres ; elle est peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les acides. On peut l'obtenir encore en chauffant une solution alcoolique de sulfhydrate de carbothiacétonine

$$C^{20}H^{19}Az^{2}S^{4}, 2HS + 4HO = C^{18}H^{19}AzS^{4} + AzH^{3} + 2CO^{2} + 2HS.$$

ACTION DU CHLORURE DE PLATINE.

Chloroplatinate mésitylique. — $C^{6}H^{5}OCl^{2}Pt$. — Selon Zeise, quand on distille un mélange d'une partie de chlorure platinique et de deux et demi d'acétone, il passe de l'eau et un liquide éthéré, et il reste dans la cornue une matière acide et brune. On lave ce résidu, formé d'une résine de platine insoluble et de chloroplatinate. Les eaux de lavages se troublent, et déposent au bout d'un certain temps des petits cristaux jaunes, que l'on purifie par des cristallisations dans l'acétone additionnée d'un peu d'acide chorhydrique, puis dans l'acétone pure. Le chloroplatinate mésitylique est jaune de soufre, presque sans

odeur ; il ne perd rien de son poids, même à 100° ; ses cristaux sont trop petits pour avoir pu être déterminés. Il brûle avec une flamme verte, et laisse du platine d'un blanc argentin. A la distillation il se dégage du chloride hydrique, et il se condense un liquide oléagineux. Il reste dans la cornue un mélange de platine et de charbon, qui brûle comme l'amadou. Le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau froide, et s'altère par l'ébullition ; il est insoluble dans l'éther. L'alcool en dissout peu, le chloride hydrique de même ; l'hydrate potassique, au contraire, le dissout très-bien ; mais avec coloration brune. Les eaux mères de la préparation du chloroplatinate donnent, par distillation sèche, des gaz et un liquide oléagineux, du sein duquel se dépose un corps floconneux, noir, brûlant avec explosion. C'est le *pyracéchlorplatin* de Zeise, sur la nature duquel on ne sait rien encore.

La résine de platine est brune, friable, à cassure vitreuse; elle se ramollit par la chaleur et brûle avec une flamme verdâtre. Soumise à la distillation, elle laisse un charbon de platine et donne des produits condensables. Elle se dissout dans la potasse, et en partie seulement dans l'alcool et dans l'éther. Quand on a épuisé la résine de platine par ces deux derniers véhicules, l'acétone la dissout entièrement, et cette solution donne par l'éther un précipité brun, que Zeise appelle *chloracéplatine*.

Tous les faits que Zeise signale à l'attention des chimistes sont fort intéressants, et l'on doit d'autant plus regretter que l'étude en soit incomplète. Ce liquide éthéré résultant de la distillation du chlorure platinique et de l'acétone, n'a pas été examiné. Il ne fait pas connaître ce produit oléagi-

neux de la décomposition du chloroplatinate par la chaleur. L'altération du composé par l'ébullition est simplement indiquée. Quelle idée nous ferons-nous de la composition du pyracéchlorplatin, de celle de chloracéplatine? Que sont ces produits condensables de la distillation sèche de la résine de la platine? On ignore également ce qu'en extraient l'alcool et l'éther, et la dissolution de ces différents corps dans la potasse réclame des recherches.

PROPIONE.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche le propionate barytique, il passe un liquide brun, c'est la propione brute, et il reste comme résidu du carbonate barytique. Ce dédoublement qui se fait du reste avec beaucoup de netteté s'exprime par l'équation suivante :

$$C^6 H^5 O^3 BaO = C^5 H^5 O + CO^2 BaO.$$

Par des distillations fractionnées on obtient un produit à point d'ébullition constant.

L'acétone propionique est un liquide incolore ou peu coloré, d'une odeur assez agréable. Elle est plus légère que l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Elle brûle avec une flamme d'un bleu pâle. Son point d'ébullition est à 100°. L'analyse conduit à la formule $C^{10}H^{10}O^2 =$ 4 volumes de vapeur.

Ce travail de M. Morley renverse, comme on le voit, l'opinion émise, il y a quelques années, par M. Chancel, que la métacétone de M. Fremy était l'acétone de l'acide propionique ou métacétique. Le composé obtenu par M. Fremy en distillant du sucre, de l'amidon ou de la gomme avec la

chaux, à son point d'ébullition situé à 84°, et sa composition représentée par C^6H^5O.

M. CHANCEL proposa de l'exprimer par $C^{10}H^{10}O^2 = 4$ vol. de vapeur, s'appuyant sur la transformation de la métacétone en acide métacétique sous l'influence des agents oxydants. Mais la différence des points d'ébullition prouve suffisamment le peu d'identité de ces substances et de plus les nombres fournis par l'analyse ne concordent pas.

Selon M. MORLEY, quand on verse de la propione par petites portions dans l'acide nitrique fumant, il se fait une réaction violente avec abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Le produit qui en résulte est de l'acide propionique sans trace d'acide acétique ou formation d'un acide nitroproprionique.

BUTYRONE.

Par distillation du butyrate barytique KRAUSS avait obtenu un liquide d'une odeur éthérée pénétrante qu'il nomma butyrone. Sa formule C^6H^6O avait besoin de vérification.

M. CHANCEL reprit l'étude de la distillation sèche des butyrates, et dans un travail des plus remarquables nous fit connaître la nature complexe du produit que son devancier avait appelé butyrone : aussi est-ce réellement à lui que revient l'honneur de la découverte de ce corps.

D'après ce chimiste, si l'on chauffe avec précaution du butyrate calcique anhydre; il se décompose en carbonate calcique et en une huile volatile qui passe à la distillation. La butyrone que l'on obtient ainsi est presque pure ou à peine colorée et le carbonate calcique qui reste dans la

cornue est parfaitement blanc, sans trace de dépôt charbonneux. Pour arriver à un résultat aussi net, il faut ne point dépasser la température nécessaire et n'opérer que sur quelques grammes de matière. En se tenant toujours dans ces conditions il ne se dégage pas de gaz, ou si l'on dépasse la température, la quantité de produits gazeux s'élève à 3 ou 4 p. 100 du poids du butyrate; c'est en grande partie de l'hydrogène bicarboné. Si le butyrate calcique est entièrement anhydre on n'obtient pas la moindre trace d'eau.

Lorsqu'on opère sur des quantités un peu considérables, les choses ne se passent plus aussi simplement; le carbonate calcique est noirci par du charbon, et les liquides colorés fortement. La chaleur étant inégalement répartie dans la masse, on conçoit une décomposition de la butyrone donnant naissance à des produits dérivés.

Cent parties de butyrate calcique anhydre ont donné à M. Chancel quarante-deux à quarante-trois parties de butyrone brute.

Lorsqu'on distille cette butyrone brute, le point d'ébullition d'abord à 90°, monte plus ou moins rapidement vers 140°. Je recueille ce qui passe de 140 à 150°, et, dans la rectification suivante, ce qui passe de 140 à 145. Ce dernier produit a besoin d'une troisième et même d'une quatrième rectification avant de pouvoir être considéré comme pur. Les portions recueillies avant 140° sont un mélange de butyrone et de butyral, et celles obtenues au-delà de 150° un mélange de butyrone et d'un hydrocarbure. Aussi la quantité de butyrone pure est-elle bien faible comparativement à celle des mélanges.

Quand on fait passer de l'acide butyrique en vapeurs sur de la chaux anhydre dans un tube de porcelaine à une température voisine du rouge sombre, il se dégage de la butyrone ainsi que je l'ai démontré. Si la chaleur est modérée et le courant de vapeurs un peu rapide, on obtient de la butyrone et de l'acide butyrique non-altéré qu'on enlève par lavages, point ou très-peu de gaz hydrogène carboné, et il reste dans le tube du carbonate de chaux. Quand la chaleur est un peu forte, la butyrone est accompagnée des différents produits résultant de sa propre altération.

Lorsqu'à la chaux vive on substitue la chaux sodée, et qu'on se tient dans la limite de température indiquée pour l'expérience précédente, on arrive aux mêmes résultats. Mais si le tube de porcelaine est chauffé au rouge, il se produit une réaction inattendue, il se dégage de l'eau, de la naphtaline, un hydrogène carboné et il reste dans le tube du carbonate sodique et un peu de charbon.

Nous n'avons point analysé la naphtaline, mais un corps cristallin, incolore, possédant cette odeur particulière et caractéristique, attaquable par l'acide nitrique et donnant de petites aiguilles jaunes, ne peut être que de la naphtaline. Quand au gaz, nous l'avons analysé au moyen de l'eudiomètre à mercure. On a mélangé 10 divisions de ce gaz avec 40 d'oxigène ; 100 de ces divisions correspondent à 20 c^{m} c. Après le passage de l'étincelle électrique, le volume gazeux se trouve réduit à 30 parties, dans lesquelles on introduit une dissolution concentrée de potasse afin d'absorber l'acide carbonique ; il ne resta après cette dernière opération que 22 volumes d'oxygène. Le gaz

n'était point pur, car la théorie indiquait 10 vol. d'acide carbonique pour l'hydrogène protocarboné, et 20 pour l'hydrogène bicarboné. J'étais donc amené à admettre un excès d'hydrogène mélangé à l'un ou l'autre, ou à ces deux hydrocarbures en même temps. 100 volumes laissés au contact de l'acide sulfurique concentrés pendant un jour n'ont rien perdu, je puis donc exclure l'hydrogène bicarboné. Suis-je pour cela en droit d'affirmer la présence de l'hydrogène protocarboné ? je ne le crois pas par une idée préconçue. En faisant cette expérience, j'avais en vue d'obtenir l'analogue du gaz des marais. M. Persoz, en chauffant l'acétate potassique avec un excès d'hydrate potassique, est arrivé à l'hydrogène protocarboné,

$$C^4 H^3 O^3 KO + KO HO = 2CO^2 KO + C^2 H^4.$$

Faire passer de l'acide butyrique en vapeur sur un excès de chaux sodée, c'était se placer dans des circonstances identiques. Je devais donc, selon toutes les probabilités, mettre en évidence ce nouveau gaz, car

$$C^8 H^8 O^4 + 2NaO = 2CO^2 NaO + C^6 H^8, \text{ ou } 2C^3 H^4$$

qui serait un hydrogène sesquicarboné. La question de savoir si c'est un mélange de ce nouvel hydrocarbure et d'hydrogène, ou d'hydrogène et de protocarbure, reste indécise. Le temps, dont je n'étais pas maître, m'a manqué pour trouver la solution du problème. Jusqu'à preuve contraire nous devons donc tirer à regret cette conclusion, c'est que le gaz est presque totalement composé d'hydrogène protocarboné. Voici maintenant comment, en groupant des formules, nous pouvons rendre compte de la réaction.

Acide butyrique = $C^8 H^8 O^4$
4 équiv. d'acide butyr. = $C^{32} H^{32} O^{16}$

Il se forme 1 équiv. de naphtaline	=	$C^{20} H^8$
4 équiv. d'hydrogène protocarboné	=	$C^8 H^{16}$
8 équiv. d'eau	=	$H^8 O^8$
4 équiv. d'acide carbonique	=	$C^4 O^8$
4 équiv. d'acide butyrique		$C^{32} H^{32} O^{16}$.

Nous avouons ne pas pouvoir expliquer cette présence évidente de l'hydrogène, tandis que dans notre hypothèse de l'existence d'un nouvel hydrogène carboné toute la réaction peut s'exprimer d'une façon très-claire, très-nette.

1 équiv. de naphtaline	=	$C^{20} H^8$
3 équiv. de sesquicarbure d'hydrogène ($C^3 H^4$)	=	$C^9 H^{12}$
3 équiv. d'acide carbonique	=	$C^3 O^6$
10 équiv. d'eau	=	$H^{10} O^{10}$
2 équiv. d'hydrogène	=	H^2
4 équiv. d'acide butyrique		$C^{32} H^{32} O^{16}$.

C'est presque une preuve.

La butyrone est un liquide incolore, limpide, très-mobile, d'une odeur particulière et pénétrante, d'une saveur brûlante. Son action sur l'économie peut se déduire de quelques expériences que j'ai faites sur des animaux. C'est un excitant et un stupéfiant. Respiré, il produit une ivresse assez rapide, sans insensibilité, mais accompagnée de salivation très-abondante. Ce dernier effet est d'une promptitude surprenante sur les chats, et se fait attendre assez longtemps sur les lapins.

La butyrone est plus légère que l'eau, et à peu près insoluble, quoiqu'elle lui communique son odeur; elle se dissout avec facilité dans l'alcool. Elle brûle avec une flamme brillante et lumineuse. Soumise à un froid très-intense, tel que celui produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, elle se prend en une masse cris-

talline. Point d'ébullition = 144°. Densité = 0,83. L'analyse conduit à la formule C^7H^7O, que la densité de vapeur vient confirmer. L'expérience donne le nombre 4,0, qui se rapproche beaucoup du nombre théorique 3,98. La formule C^7H^7O représente deux volumes de vapeur : en la doublant elle répond à 4 volumes.

Voici la réaction qui donne naissance à la butyrone :

$$C^8H^7O^3\,CaO = C^7\,H^7\,O + CO^2\,CaO.$$

ACTION DE L'OXIGÈNE.

La butyrone ne se colore pas à l'air, et cependant elle absorbe à la longue une quantité d'oxygène assez notable. Lorsqu'on fait intervenir indirectement l'oxygène, en se servant d'un corps qui puisse l'abandonner facilement, on remonte à l'acide butyrique. L'acide chrômique, par exemple, produit cet effet ; son action est des plus vives, et la butyrone, ainsi que le rapporte M. Chancel, s'enflamme à son contact.

ACTION DU CHLORE.

L'action du chlore gazeux sur la butyrone n'a pas encore été étudiée, et devra certainement amener la découverte de composés chlorés produits par substitution.

En faisant réagir le chlorure de chaux, j'ai pu la transformer en chloroforme. Quand on emploie la butyrone recueillie entre 120° et 140°, c'est-à-dire contenant encore un peu de butyral, le résultat ne se fait pas attendre, et souvent, sans l'intervention du feu, la température s'élève et le chloroforme distille. Avec la butyrone pure l'action est beaucoup plus lente ; il faut recohober à plusieurs reprises, et opérer

en présence d'un grand excès de chlorure de chaux. On distille ensuite au bain-marie pour séparer le chloroforme d'une petite quantité de butyrone non altérée et de composés chlorés, sur la nature desquels je ne suis pas encore fixé. Le produit obtenu est plus lourd que l'eau, et possède l'odeur caractéristique du chloroforme. Desséché sur le chlorure calcique, il entre en ébullition à 60°. Traité par une dissolution alcoolique de potasse, il donne du formiate et du chlorure potassiques. En ajoutant à ces sels du nitrate argentique, il s'est précipité du chlorure argentique et de l'argent métallique par la chaleur. La réduction du chlorure mercurique a pu être opérée également. Tous ces caractères appartiennent au chloroforme, et l'identité de la substance obtenue me paraît suffisamment démontrée.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE.

La butyrone mélangée à son volume d'acide nitrique gagne la partie supérieure en se colorant fortement en rouge. Dès que l'on vient à chauffer, des vapeurs rutilantes se dégagent par torrents, et quelque peu d'acide carbonique ; on les fait traverser un vase contenant de l'eau, à la surface de laquelle se rassemble un liquide d'une odeur éthérée, qui a de l'analogie avec celle de l'éther butyrique. Dès que la réaction est terminée, on verse le liquide du matras dans une assez grande quantité d'eau ; on sépare ainsi un acide azoté, que l'on purifie par des lavages.

Cet acide est huileux, coloré en jaune ; son odeur est aromatique, sa saveur sucrée ; il est plus lourd que l'eau et insoluble, se dissout, au contraire, dans l'alcool en

toutes proportions ; il ne se congèle pas par le froid que produit un mélange d'éther et d'acide carbonique solide ; il est inflammable et brûle avec une flamme rougeâtre.

M. Chancel en avait d'abord fait un acide butyronitrique, ne différant de la butyrone que par un équivalent d'hydrogène remplacé par un équivalent de vapeur nitreuse, C^7H^6O,AzO^4. Plus tard il reprit ces analyses avec la collaboration de M. Laurent, et la composition devint $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ ou acide nitrométacétique.

En mêlant une solution alcoolique de potasse avec l'acide nitrométacétique, la liqueur se colore, et l'on voit apparaître une infinité de petits cristaux d'un beau jaune, rappelant l'iodoforme par leur aspect. Le nitrométacétate potassique, ainsi, du reste, que tous les autres sels de cet acide, s'enflamme et détonne vers 100°. Il est insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau, et précipite alors les sels d'argent et de plomb en jaune, et les sels de cuivre en vert sale.

Formule $KO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$.

Le nitrométacétate d'argent renferme deux équivalents de base ; d'abord jaune, il passe bientôt au violet. La dissolution aqueuse perd à l'ébullition un équivalent de base, qui est remplacé par un équivalent d'eau, et après filtration donne des cristaux qui ont une composition analogue au nitrométacétate de potasse.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Lorsqu'on mélange des poids égaux d'acide sulfurique concentré et de butyrone, celle-ci prend une teinte brun verdâtre qui passe au brun foncé. Il y a dégagement de

chaleur, et l'odeur de la butyrone a presque totalement disparu pour renaître plus vive lorsqu'on étend d'eau afin de séparer la butyrone non altérée. On sature pas le carbonate barytique, et la liqueur filtrée est abandonnée à une évaporation lente. Quand elle a atteint le degré suffisant de concentration, il se dépose des petits cristaux blancs trop petits pour être déterminés. M. Chancel, par une action semblable, transformait le butyral en acide butyrique, il m'importait donc beaucoup de savoir si le composé obtenu était le sel d'un acide nouveau ou si c'était du butyrate barytique. On en calcina une portion dans un creuset de platine et on traita ensuite par l'acide nitrique concentré, puis par un peu d'eau, il reste une substance blanche inattaquable par tous les agents, qui, chauffée au chalumeau, sur le charbon, et touchée ensuite par l'acide chlorhydrique dégagea de l'hydrogène sulfuré reconnaissable à son odeur, et à sa propriété de noircir le papier imprégné d'acétate de plomb. C'était bien du sulfate barytique et il y a donc eu formation d'un acide copulé particulier renfermant l'acide sulfurique parmi ses éléments. L'étude de l'acide sulfobutyronique, comme on pourra l'appeler, n'a pas été poussée plus loin, le temps dont j'avais à disposer ne me l'a pas permis, il en est de même pour les composés suivants qui forment ce qu'on pourrait appeler la série butyronique. Je n'ai qu'une propriété à ajouter au sulfobutyronate barytique, c'est de donner par calcination un liquide huileux dont l'odeur fétide n'a pas de rapport avec celle de la butyrone.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une partie de butyrone et 4 d'acide sulfurique, il distille un liquide particulier, il se dégage de l'acide sulfureux en abondance, et

il reste dans la cornue de l'acide sulfurique noirci, charbonneux. Il est important de retirer le feu dès que la réaction est commencée, sans quoi on s'expose à voir la masse se boursoufler et sortir de la cornue.

Le produit obtenu est lavé au carbonate de soude, puis à l'eau distillée. Son odeur est différente de celle de la butyrone, il brûle avec une flamme éclairante, surnage l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. C'est probablement l'hydrogène carboné, $C^{14}H^{12}$, mélangé d'éthéride simple $C^{14}H^{13}O$, mais l'analyse n'a pas prononcé.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

En distillant de la butyrone sur de l'acide phosphorique anhydre, et à plusieurs reprises, on obtient un liquide plus léger que l'eau, d'une odeur différente de celle de la butyrone. C'est là sans doute l'hydrogène carboné $C^{14}H^{12}$ beaucoup plus pur que dans l'expérience précédente, et il reste dans la cornue de l'acide phosphorique hydraté coloré par des produits secondaires. L'équation suivante rend compte de la réaction

$$C^{14}H^{14}O^2 + PhO^5 = PhO^5\,2HO + C^{14}H^{12}.$$

Toutefois nous ne pouvons rien affirmer avant que l'analyse ait décidé, mais toutes les probabilités sont en faveur de l'hypothèse.

ACTION DU CHLORIDE PHOSPHORIQUE.

Ethéride chlorobutyronique, chloro-butyrène. — Nous devons à M. Chancel la connaissance de ce composé. Il l'obtient par distillation de la butyrone avec le chloride phosphorique. Il se forme de l'acide phosphorique qui reste dans

la cornue, avec une matière noire charbonneuse; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'éthéride qui doit être redistillé un assez grand nombre de fois avec le chloride phosphorique pour catalyser les dernières traces de la butyrone. J'ai pu constater la formation du chlorure de phosphoryle, toutes les fois que j'ai distillé la butyrone en présence d'un grand excès de chloride. Le liquide obtenu est beaucoup plus lourd que l'eau en présence de laquelle il se détruit rapidement, les acides phosphorique et chlorhydrique prennent naissance au dépens des éléments de l'eau, et l'éthéride surnage. On le lave afin de lui enlever son acidité et on le rectifie après l'avoir desséché sur du chlorure calcique.

J'ai obtenu ce corps par l'action directe d'un courant de chloride hydrique, mais il n'est pas pur, et renferme des produits secondaires.

L'éthéride chlorobutyronique est un liquide incolore et limpide, d'une odeur particulière et pénétrante, plus léger que l'eau dans laquelle il ne se dissout pas, très-soluble dans l'alcool. Il brûle avec une flamme bordée de vert. Il s'altère à la longue et devient acide. Son point d'ébullition est à 116°. Son analyse conduit à la formule $C^{14}H^{13}Cl$ correspondant à 4 volumes de vapeurs. L'expérience donne un peu plus de carbone et moins de chlore, cela tient sans doute à la présence d'une faible quantité de butyrone non attaquée.

ACTION DU BRÔMURE DE PHOSPHORE.

Par distillation de 15 p. de butyrone avec une de phosphore et 7 de brôme, j'ai obtenu un éthéride brômobuty-

ronique. Il se dégage de l'acide brômhydrique, et il distille un corps presqu'incolore dont nous allons dire quelques mots ; il reste dans la cornue un résidu noir, qui, chauffé davantage, laisse sublimer une substance pulvérulente d'un beau jaune orangé. Quand on verse le liquide du récipient dans un vase contenant de l'eau, il tombe lourdement au fond pour se décomposer en acide brômhydrique et phosphorique et en éthéride qui se rend à la surface.

Cette réaction tend à faire supposer l'existence d'un composé de brôme et de phosphore correspondant au chlorure de phosphoryle, c'est ce que nous tacherons de prouver par des expériences ultérieures. L'éthéride brômobutyronique est purifié à la manière ordinaire.

C'est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable en petite quantité, sa vapeur est irritante et excite le larmoiement. Il est plus léger que l'eau dans laquelle il ne se dissout pas sensiblement, mais il est soluble dans l'alcool. Il brûle avec une flamme rougeâtre, un peu fuligineuse et laissant échapper des vapeurs blanches d'acide brômhydrique. Le nitrate argentique est sans action sur lui, mais après combustion il forme un abondant précipité de brômure d'argent. Il se comporte de même que l'éthéride brômomésitylique quand on le chauffe avec de l'ammoniaque dans des tubes fermés.

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE.

On dissout 8 parties d'iode dans 15 d'acétone, et on ajoute une partie de phosphore : la température s'élève, mais ce n'est point une de ces brusques réactions comme celles que l'on observe avec le chloride ou le brômide

phosphorique. J'ai remarqué qu'en abandonnant le mélange pendant un certain temps, on obtenait une proportion plus notable d'éthéride. On chauffe ensuite, et il passe, à la distillation, un liquide plus lourd que l'eau, coloré en noir par un excès d'iode, en même temps qu'il se dégage de l'acide iodhydrique. La matière noire piciforme qui reste dans la cornue n'a pas été étudiée.

La purification du produit se fait à la manière ordinaire : après un ou deux lavages, qui enlèvent la majeure partie de l'acide, on laisse en contact avec la litharge, puis on distille.

Cet éthéride iodobutyronique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique des plus agréables. Il n'est pas troublé par le nitrate argentique, qui le précipite abondamment après sa combustion. Il s'altère à la longue, et la chaleur le décompose en iode, acide iodhydrique, et peut-être en hydrogène carboné $C^{14}H^{12}$. Ce peu de stabilité rend sa préparation fort difficile à cause d'une petite quantité de butyrone inattaquée. Aussi les deux analyses que j'en ai faites n'ont-elles pas été satisfaisantes : je trouve moins d'iode que n'en indique la théorie. Il est probable, cependant, que je réussirai à obtenir un produit pur par une distillation dans un courant d'hydrogène ; la butyrone inaltérée passe en premier lieu, comme j'ai pu le constater.

ACTION DE LA POTASSE SUR L'ÉTHÉRIDE CHLOROBUTYRONIQUE.

Quand on abandonne un mélange d'éthéride chlorobutyronique avec une solution alcoolique de potasse, il se dépose sur les parois du flacon des cristaux de chlorure

potassique, et en traitant ensuite par l'eau, on en sépare un liquide éthéré brûlant avec une flamme éclairante et non bordée de vert, si le contact a été suffisamment prolongé. C'est probablement l'éthéride oxybutyronique d'après la réaction suivante :

$$C^{14}H^{13}Cl + KO = C^{14}H^{13}O + ClK$$

La transformation est plus rapide lorsqu'on soumet le mélange à une ébullition de quelques heures dans un tube scellé.

ACTION DES AGENTS SULFURANTS.

Quand on opère comme il vient d'être dit pour le composé précédent, mais en substituant à la potasse une dissolution alcoolique de monosulfure ou de sulfhydrate potassique, on obtient des composés sulfurés jaunes en passant par les mêmes phases, dépôt de cristaux sur les parois, action assez lente à la température ordinaire, hâtée par l'ébullition dans des tubes fermés.

Ces composés ont une odeur alliacée insupportable. Ils brûlent avec une flamme éclairante et fuligineuse ; en condensant les produits de la combustion dans un verre humide, on peut y démontrer la présence de l'acide sulfurique par un sel de baryte.

On comprend la formation d'un composé sulfuré correspondant aux composés chlorés, brômés, etc. :

$$C^{14}H^{13}Cl + SK = C^{14}H^{13}S + ClK$$

Je ne crois pas être arrivé à la sulfobutyrone, que je pensais produire au moyen du sulfhydrate potassique,

$$C^{14}H^{13}Cl + KS, HS = C^{14}H^{14}S^{2} + KCl,$$

car en ouvrant le flacon où s'opérait la réaction, je sentis manifestement l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

Lorsque deux corps analogues sont traités de la même manière, dans les mêmes circonstances, les composés engendrés conservent encore ces mêmes rapports d'analogie. Ce que je pose ici sous forme de règle générale est bien connu, et nul ne le niera. On pourra faire des objections, on avancera des exceptions, mais on ne renversera pas une vérité fondamentale. Les différents dérivés de la butyrone ont été obtenus de la même manière que ceux de l'acétone : ces corps, du reste, sont en tout analogues ; nous en concluerons que leurs dérivés continueront probablement à l'être aussi. Ce qui vient encore à l'appui de mon dire, c'est que l'analyse de l'éthéride chlorobutyronique lui assigne pour formule $C^{14}H^{13}Cl$, correspondant à $C^{6}H^{5}Cl$ de l'acétone. A moins donc de supposer que tous les composés que j'ai obtenus soient des exceptions à la règle, il m'est permis dès à présent de me faire une opinion sur leur composition. L'expérience venant à confirmer la théorie, les rapports de l'acétone et de la butyrone s'exprimeraient par le tableau suivant :

Acétone	$C^6H^6O^2$	$C^{14}H^{14}O^2$	butyrone
Mésitylène	C^6H^4	$C^{14}H^{12}$	butyronène
Acide sulfomésitilyque	$C^6H^5O,2SO^3$	$C^{14}H^{13}O,2SO^3$	acide sulfobutyronique
Ethéride mésitylique	C^6H^5O	$C^{14}H^{13}O$	éthéride butyronique
— chloromésitylique	C^6H^5Cl	$C^{14}H^{13}Cl$	— chlorobutyronique
— bromomésitylique	C^6H^5Br	$C^{14}H^{13}Br$	— bromobutyronique
— iodomésitylique	C^6H^5I	$C^{14}H^{13}I$	— iodobutyronique
— sulfomésitylique	C^6H^5S	$C^{14}H^{13}S$	— sulfobutyronique.

VALÉRONE.

On doit la découverte de ce corps à M. Loevig, et l'étude complète de la distillation sèche du valérate de baryte à M. Chancel. Je me suis servi pour cette préparation du

valérate de chaux ; l'acide valérianique provenait du traitement de l'huile essentielle de pommes de terre par le bichrômate potassique et l'acide sulfurique. Le valérate soumis à l'action de la chaleur s'est ramolli vers 150°, est devenu pâteux et la décomposition a commencé. Vers la fin de l'opération on est obligé de pousser jusqu'au rouge sombre, et c'est alors que la valérone s'altère. On obtient un liquide huileux, mélange de valéral et de valérone, et des gaz inflammables ; il reste dans la cornue du carbonate calcique et un peu de charbon. La valérone ayant un point d'ébullition très-élevé, 180°, il m'était facile de la séparer des autres produits. J'ai retiré par distillation fractionné une notable quantité de valéral, beaucoup d'un mélange de valéral et de valérone, une proportion de valérone bien plus forte que celle obtenue par M. Chancel avec le valérate barytique, et enfin une substance bouillant au-dessus de 220°, un hydrocarbure sans doute.

La valérone est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur aromatique. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et brûle avec une flamme éclairante. Sa composition peut se représenter par $C^9H^9O = 2$ vol. de vapeur ou $C^{18}H^{18}O^2 = 4$ vol.

Le chloride phosphorique l'attaque vivement et la température s'élève alors jusqu'à l'ébullition. Je n'ajoute le chloride que par petites portions, en maintenant la cornue dans de l'eau froide. Il passe à la distillation de l'acide chlorhydrique et un mélange d'éthéride valéronique et de chlorure de phosphoryle ; le résidu est piciforme, je ne l'ai pas étudié. Le liquide obtenu tombe au fond de l'eau qui le décompose avec dégagement de chaleur en acide

chlorhydrique et phosphorique et en éthéride qui s'élève à la surface. La purification se fait à la manière ordinaire.

Cet éthéride est un peu jaunâtre, cela tient sans doute à un vice de préparation, et distillé dans un courant d'hydrogène il sera possible de l'obtenir incolore. Son odeur éthérée est agréable. Il est plus léger que l'eau dans laquelle il ne se dissout pas, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions. Il brûle avec une flamme bordée de vert, et donne après combustion un précipité avec le nitrate argentique. Bien que n'en ayant pas fait l'analyse, je suis porté à croire qu'il viendra se ranger à la suite des éthérides chloracétonique et chlorobutyronique.

CAPROONE.

D'après MM. Brazier et Gofsleth, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur du caproate barytique, il distille un liquide impur, mélange de deux composés bien définis, la caproone et l'aldéhyde caprique ; il se dégage de l'acide carbonique et des hydrogènes carbonés, consistant surtout en propylène, et il reste dans la cornue du carbonate barytique. La formation de la caproone se représente par la formule suivante :

$$C^{12}H^{11}O^{3}BaO = C^{11}H^{11}O + CO^{2}BaO.$$

Le résultat n'est pas aussi simple que l'indique la théorie, et la chaleur inégalement répartie entraîne la décomposition d'une certaine quantité de caproone, dont les éléments dédoublés donnent naissance à l'aldéhyde caprique $C^{12}H^{12}O^{2}$ et à des hydrogènes carbonés.

La caproone est un liquide incolore, d'une odeur parti-

culière et caractéristique, plus léger que l'eau; dans laquelle il ne se dissout pas, tout en lui communiquant cependant son odeur. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 165°. Sa composition en centièmes s'accorde avec la formule $C^{11}H^{11}O = 2$ vol. de vapeur ou $C^{22}H^{22}O^{2} = 4$ vol.

Lorsqu'on traite l'acétone caproïque par l'acide nitrique, et que l'on sature ensuite par du carbonate potassique, il se sépare un liquide huileux aromatique non examiné, et il reste en dissolution du nitrovalérate potassique. Cette action remarquable est semblable à celle qui a permis à MM. Laurent et Chancel de produire l'acide nitrométacétique avec la butyrone.

CAPRYLONE.

Nous devons à M. Guckelberger l'étude de la distillation sèche du caprylate barytique. D'après ce chimiste, le meilleur mode d'opérer consiste à distiller rapidement un mélange d'une partie de caprylate barytique et de deux parties d'hydrate calcique. On évite ainsi le dépôt de charbon qui se fait toujours avec le caprylate seul. Il se dégage d'épaisses vapeurs blanches, qui se condensent dans le récipient. On purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La caprylone est blanche, cristalline; son odeur a de l'analogie avec celle de la cire; elle est plus légère que l'eau, dans laquelle elle ne se dissout pas. Sa densité est supérieure à celle de l'alcool à 89°. Elle est soluble dans l'esprit de bois, dans l'alcool, l'éther, les huiles essen-

tielles, qui tous, par évaporation, l'abandonnent en aiguilles soyeuses. Nouvellement obtenue, elle est fusible à 35°, tandis que purifiée elle ne fond plus qu'à 40°. Sa composition se représente par $C^{15}H^{15}O$, et, en effet :

$$C^{16}H^{15}O^{3}BaO = C^{15}H^{15}O + CO^{2}BaO.$$

Nous doublons la formule de la caprylone, comme nous l'avons fait pour les autres acétones.

L'acide nitrique fumant n'attaque pas à froid l'acétone caprylique; mais, en élevant la température, on obtient, selon M. Guckelberger, une substance éthérée et une matière huileuse plus dense que l'eau, soluble dans les alcalis, et précipitant alors en jaune les sels de plomb et d'argent. C'est sur ces deux réactions qu'il suppose l'identité de ce corps avec l'acide nitrométacétique.

La substance éthérée obtenue par la même réaction lui semble une aldéhyde. Le manque de produit l'a empêché d'étudier davantage ces transformations de la caprylone.

MARGARONE.

M. Bussy recommande pour l'obtenir de distiller l'acide margarique avec le quart de son poids de chaux vive en poudre. Il passe d'abord une petite quantité d'eau, puis un corps qui vient se solidifier dans le récipient, et vers la fin des produits empyreumatiques, et il reste dans la cornue du carbonate calcique et de la chaux plus ou moins colorés par du charbon. 40 gr. d'acide margarique lui ont donné 28 gr. de matière solide qui par pression s'est réduite à 20 gr.

La distillation du margarate calcique donne les mêmes résultats.

La margarone brute est mêlée d'huiles empyreumatiques. On la purifie par cristallisations dans l'alcool. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^{34}H^{33}O^{3}CaO = C^{33}H^{33}O + CO^{2}CaO.$$

La margarone se rencontre parmi les produits de la distillation de l'acide stéarique, avec de l'acide margarique et et un hydrogène carboné liquide et huileux. On traite ce mélange par un lait de chaux qui sature l'acide, et on évapore à siccité ; on reprend par l'éther qui dissout la margarone et le liquide huileux. La margarone cristallise par évaporation. M. Redtenbæcher explique ainsi la décomposition de l'acide stéarique par la chaleur :

6 équiv. d'acide margarique hydraté	= 204 C + 204 H + 24 O
1 équiv. de margarone	= 33 C + 33 H + 1 O
1 équiv. d'hydrogène carboné	= 34 C + 34 H
1 équiv. d'acide carbonique	= 1 C + 2 O
1 équiv. d'eau	= 1 H + 1 O
4 équiv. d'acide stéarique hydraté	= 272 C + 272 H + 28 O.

La margarone est blanche, nacrée, sans odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. L'éther simple, l'éther acétique et l'essence de térébenthine la dissolvent mieux, la proportion est $^{1}/_{5}$ de leur poids à l'ébullition et la liqueur se prend en masse par refroidissement. Elle devient électrique par le frottement. Son point de fusion est 77°, elle cristallise d'une manière confuse en se solidifiant. Elle distille sans altération à une haute température. Par combustion elle fournit une flamme très-éclairante.

Formule $= C^{33}H^{33}O.$

L'acide sulfurique décompose la margarone avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique ne l'altère pas sensiblement. Le chlore la transforme en un liquide épais, incolore qui n'a pas été examiné de plus près.

STÉARONE.

Ce composé a été obtenu par M. Bussy. C'est en distillant de l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive, ou bien directement du stéarate de chaux. Le mémoire inséré dans le *Journal de pharmacie*, année 1833, ne donne pas plus de détails, j'y supplée en décrivant les faits que j'ai pu observer dans cette préparation, sans prétendre apporter du nouveau, car ils ont dû ne pas échapper à l'auteur de cette découverte. Lorsqu'on chauffe un gramme ou deux de stéarate calcique dans un tube à essai, le dédoublement s'opère avec régularité, des vapeurs blanches se condensent dans la partie froide et il reste du carbonate de chaux tout-à-fait incolore. Si l'on opère sur de plus grandes quantités, il passe avec la stéarone un liquide dont l'odeur n'a rien de désagréable, brûlant avec une flamme très-éclairante. Ce liquide tient de la stéarone en dissolution, car en le soumettant à un froid de 0 ou de quelques degrés au-dessous, cette dernière trouble la transparence de la liqueur et se dépose. Quelle peut être la nature de cette substance? Nous l'ignorons n'en ayant point fait l'analyse, mais il y a tout lieu de supposer un mélange d'un hydrocarbure et d'une aldéhyde correspondant à l'acide stéarique. Nous espérons pouvoir un jour décider la question expérimentalement. La stéarone est blanche, nacrée, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son point de fusion est à 86°. Elle se compose d'après l'analyse de M. Bussy de $C^{66}H^{66}O$.

Pour l'action du chloride phosphorique sur la stéarone

j'ai pu produire un composé renfermant du chlore. Lorsqu'on chauffe des poids égaux de chloride phosphorique et de stéarone, le mélange ne tarde pas à se liquifier et la réaction commence immédiatement. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il distille d'abord du chlorure de phosphoryle, puis, la température s'élevant davantage, il passe un liquide huileux un peu coloré. Il reste dans la cornue des acides du phosphore et une matière noire, poisseuse. Le produit, lavé au carbonate de soude, puis à l'eau, est mis à sécher sur le chlorure calcique.

Ce composé est incolore, oléagineux, d'une odeur de graisse rance; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle avec une flamme verte sur les bords et très-éclairante. Soumis à un froid de quelques degrés au-dessous de 0, il ne perd rien de sa fluidité. Son altération est rapide : il se reforme de l'acide chlorhydrique.

Son analyse n'a pas été faite, vu la petite quantité du produit et son altération trop prompte au contact du chlorure calcique. Mais il se forme dans les mêmes circonstances que les éthérides chloromésitylique et chlorobutyronique, et il n'y a rien d'étrange à lui supposer une composition analogue.

OLEONE.

L'acide oléique, traité de la même manière que les précédents par M. Bussy, lui a donné un liquide entièrement neutre, et qui paraît être l'oléone. La difficulté de la retirer pure d'un mélange de différents produits également liquides l'a détourné d'en fixer la composition par l'analyse.

BENZONE.

Elle a été découverte par MM. Peligot et Mitscherlich en distillant le benzoate de chaux. Le résidu de la cornue est du carbonate calcique coloré par du charbon, et le liquide du récipient un mélange de benzine, de benzone et de naphtaline. La benzine bout à 86°, elle passe donc en premier lieu, et en maintenant la température à 200° pendant quelque temps, on est certain d'en débarrasser totalement la benzone. Celle-ci retient encore de la naphtaline qui par refroidissement cristallise.

La benzone est un liquide huileux, plus lourd que l'eau, d'une odeur caractéristique fort agréable. M. Pelouze (chimie organique), la décrit comme solide, cristallisant en gros prismes transparents de 2 à 3 centimètres de long et d'une teinte jaunâtre. Elle fond à 46° en une huile épaisse qui ne se solidifie que par l'agitation. La benzone est assez soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther. Point d'ébullition = 315° formule $C^{13}H^5O$, car :

$$C^{14}H^5O^3CaO = C^{13}H^5O + CO^2CaO.$$

Traitée par l'acide nitrique, elle donne un corps huileux, épais qui se dépose de sa solution éthérée sous forme de poudre cristalline jaune. Cette benzone binitrée

$$C^{26}H^8(AzO^4)^2O^2$$

produit la flavine $C^{26}H^{12}Az^2O^2$ par l'action réductrice du sulfure ammonique.

En ajoutant du chloride phosphorique à la benzone, avec toutes les précautions indiquées pour les préparations du même genre, j'ai obtenu un mélange de chlorure de phosphoryle et d'éthéride benzonique dont la séparation se fait par l'eau.

Cet éthéride que l'on purifie à la manière ordinaire, est jaunâtre, plus lourd que l'eau, d'une odeur qui tient le milieu entre celle du fenouil et celle de l'estragon. Il brûle avec une flamme bordée de vert, et précipite alors le nitrate argentique.

La chaux potassée dédouble la benzone vers 260° en benzine et en benzoate.

LACTONE.

Nous en devons la découverte à MM. Pelouze et J. Gay-Lussac qui l'ont retirée par distillation de l'acide lactique. Le contenu du récipient est une matière solide, la lactide, et deux substances liquides l'acétone et la lactone. On sépare ces dernières de la lactide par distillation. L'eau qu'on ajoute ensuite au liquide dissout l'acétone, tandis que la lactone insoluble vient surnager ; on l'enlève par décantation et on la rectifie sur du chlorure de calcium.

J'ai vainement cherché dans les ouvrages la préparation de la lactone par distillation sèche du lactate de chaux. Aussi jusqu'à preuve contraire je me crois propre l'étude de l'action de la chaleur sur le lactate de chaux. La réaction est un peu complexe, et outre la lactone il se produit ces différents hydrocarbures qui accompagnent la distillation du sucre avec la chaux. Je ne me suis pas assuré de la pureté de la lactone par l'analyse, et je ne suis pas éloigné de croire à la présence d'une petite quantité de métacétone.

La lactone pure est incolore, d'une saveur âcre, brûlante, d'une odeur particulière, aromatique. Elle est plus légère que l'eau dans laquelle elle est peu soluble. Elle se

dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Elle brûle avec une flamme bleue. Son point d'ébullition est situé vers 92°. Au contact de l'air elle se fonce par suite d'une absorption d'oxygène, et absorbe $^1/_2$ équivalent d'eau. Il est difficile de la déshydrater, et pour cela un contact de quelques jours sur le chlorure de calcium est nécessaire.

Formule $= C^5H^4O^2$, et d'après Pelouze $C^{10}H^8O^4$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans la lactone, la liqueur se fonce, noircit, et le gaz est en partie absorbé. Le produit lavé à l'eau pour enlever tout l'excès d'acide, brûle avec une flamme faiblement verdâtre. Il y a donc eu formation d'un composé renfermant du chlore, mais ce composé est loin d'être pur, et l'analyse donne des quantités de chlore bien éloignées de celles que par la théorie on serait en droit d'attendre.

Quand au contraire on ajoute à la lactone du chloride phosphorique par petites portions, il se produit une réaction vive. Il faut employer au moins en poids deux fois autant de chloride que de lactone. Lorsqu'ensuite on distille, la température se maintient pendant assez longtemps à 110°, et on recueille alors dans le récipient du chlorure de phosphoryle presque pur. Le thermomètre monte ensuite.

Il reste dans la cornue une matière noire, charbonneuse, que je n'ai pas examinée.

Le produit de la distillation versé dans l'eau tombe lourdement au fond, puis la décomposition de l'oxychlorure de phosphore commence avec dégagement de chaleur, et un composé différent vient surnager. On le purifie à la manière ordinaire, et on le rectifie ensuite sur le chlorure de calcium.

L'éthéride chlorolactonique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On ne peut le conserver plus de quelques jours sans altération, il rougit alors le tournesol, et précipite le nitrate argentique comme après sa combustion. Il brûle avec une flamme bordée de vert.

Ce composé chloré viendra-t-il se ranger à la suite des éthérides chloromésitylique et chlorobutyronique? C'est probable, mais nous n'affirmons rien, ne l'ayant pas encore analysé.

J'ai constaté que cet éthéride traité par une dissolution alcoolique de monosulfure potassique répand l'odeur alliacée qui caractérise les composés sulfurés.

Considérations théoriques sur la nature des acétones.

Diverses théories ont paru sur la constitution moléculaire des acétones, mais aucune ne nous semble satisfaisante : on a tenu compte seulement de leur décomposition par la chaleur, et trop peu de leurs transformations, ou bien l'on s'est contenté de grouper des formules sans un fait à l'appui.

Kane, après avoir obtenu ses dérivés de l'acétone, fut nécessairement frappé de l'analogie qu'ils présentaient avec ceux de l'alcool. Il y arriva en suivant une marche identique : les propriétés de l'acétone étaient donc les mêmes que celles de l'alcool ; on devait, par conséquent, l'assimiler aux alcools. Plusieurs chimistes, à la suite de ces belles recherches, adoptèrent cette opinion, et ce fut celle de Berzélius.

En effet, lorsqu'on traite l'alcool par l'acide sulfurique,

et qu'on vient ensuite à saturer par le carbonate barytique, on obtient du sulfovinate barytique. KANE opéra de même avec l'acétone, et fit l'acide sulfomésitylique :

$$C^4H^6O^2 + 2SO^3 = C^4H^5O, 2SO^3 + HO$$
$$C^6H^6O^2 + 2SO^3 = C^6H^5O, 2SO^3 + HO$$

En chauffant certaines proportions d'alcool et d'acide sulfurique, il se dégage de l'éther. Le mélange d'acide sulfurique et d'acétone, dans les mêmes circonstances, donne de l'éthéride mésitylique :

$$C^4H^6O^2 + SO^3 = C^4H^5O + SO^3 + HO$$
$$C^6H^6O^2 + SO^3 = C^6H^5O + SO^3 + HO$$

En chauffant l'alcool avec un excès d'acide sulfurique, ce n'est plus de l'éther, mais de l'hydrogène bicarboné qui se dégage. En opérant de même avec l'acétone, KANE découvrit le mésitylène :

$$C^4H^6O^2 + SO^3HO = C^4H^4 + SO^3HO + 2HO$$
$$C^6H^6O^2 + SO^3HO = C^6H^4 + SO^3HO + 2HO$$

Enfin, par l'action de l'acide chlorhydrique, il forma un composé analogue à l'éther chlorhydrique, le chlorure de mésityle :

$$C^4H^6O^2 + ClH = C^4H^5Cl + 2HO$$
$$C^6H^6O^2 + ClH = C^6H^5Cl + 2HO$$

Cette concordance est telle, qu'involontairement on se trouve séduit ; mais en continuant le parallèle, et en examinant de plus près toutes les réactions, on arrive à des dissemblances.

Les alcools soumis à une influence oxydante se transforment en acides correspondants, tandis que les acétones régénèrent l'acide qui leur a donné naissance. L'acide acrylique, il est vrai, se trouve dans des rapports exactement pareils à ceux qui existent entre l'acide acétique et l'alcool :

$$C^4H^6O^2 - H^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO$$
$$C^6H^6O^2 - H^2 + O^4 = C^6H^4O^4 + 2HO$$

Par malheur on n'est point parvenu à transformer l'acétone en acide acrylique ; son oxydation produit un mélange d'acide acétique et d'acide formique. Mais, d'après M. Redtenbacher, l'acide acrylique lui-même se transforme en ces deux acides. S'il était possible de modérer l'action oxydante, on parviendrait peut-être au passage de l'acétone à l'acide acrylique.

Les faits suivants ne sont pas douteux, ils ne trouvent pas d'explication qui puisse les maintenir dans l'hypothèse de Kane. Les alcools, sous l'influence de l'hydrate potassique, se transforment en leurs acides correspondants ; on n'a jamais rien remarqué de semblable avec les acétones.

L'acide sulfovinique ne sature qu'un seul équivalent de base, et l'acide sulfomésitylique, au contraire, en sature deux, comme si l'acide sulfurique était libre.

Le mésitylène, ainsi qu'il résulte des beaux travaux de M. Hofmann, ne peut, comme nous l'avons déjà vu, conserver sa formule simple C^6H^4, et devient $C^{18}H^{12}$, ainsi que le prouvent l'acide sulfomésitylénique et la nitromésidine.

Lorsqu'on traite un éther par l'hydrate potassique, on régénère l'alcool et l'acide composant. On n'est jamais parvenu de cette manière à reformer l'acétone.

Enfin, jusqu'à présent, on n'a pu préparer un seul éther composé avec l'acétone.

Nous croyons inutile d'insister davantage : l'impossibilité de ranger les acétones parmi les alcools nous semble suffisamment démontrée.

M. Liebig, qui s'est élevé avec force contre l'opinion de Kane, envisage l'acétone comme une combinaison d'un

atôme de carbonate éthylique et d'un atôme d'hydrure acétylique,

$$CO^2C^4H^5O + C^4H^4 = C^9H^9O^3 = 3C^3H^3O.$$

C'est renverser une hypothèse pour en substituer une autre.

D'après M. Persoz, notre savant maître, l'oxyde carbonique peut remplacer l'hydrogène en totalité ou en partie dans une substance organique. L'acétone serait donc du gaz des marais, dans lequel un équivalent d'oxyde carbonique tiendrait la place d'un équivalent d'hydrogène; ainsi $C^5H^3O = C^2H^5CO$. Qu'on le remarque bien, cette opinion a pour elle la sanction de l'expérience, ce n'est pas une vaine supposition. Quand on fait passer de l'acétone sur de l'hydrate potassique, l'eau de celui-ci se décompose; son oxygène se porte non pas sur l'hydrogène de l'acétone, ce serait absurde, mais sur l'oxyde carbonique, qui y préexiste, et le transforme en acide carbonique; l'hydrogène se substitue à l'oxyde carbonique enlevé, et il se dégage du carbure tétrahydrique,

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^3CO \\ \quad H \quad OKO \end{array}\right\} \begin{array}{l} C^2H^4 \\ CO^2KO \end{array}$$

La butyrone serait de l'hydrogène sesquicarboné, dont un équivalent d'oxyde carbonique remplacerait un équivalent d'hydrogène, C^6H^7CO. L'expérience que j'ai citée plus haut, qui consiste à faire passer de l'acide butyr[illegible]ique, ou, ce qui revient au même, de la butyrone sur de la chaux sodée, confirme encore cette manière de voir, car le gaz obtenu d'après les raisons que j'ai données doit être ce sesquicarbure d'hydrogène.

On représenterait de même les autres acétones.

Pour M. Chancel, les acétones ne sont pas des composés simples, et, en effet, les dérivés des alcools, des aldéhydes,

font toujours partie de la même série, tandis que les acétones par une action énergique se dédoublent et sont ramenés à la série de l'acide d'où ils étaient partis. L'acétone traitée par l'acide chrômique se transforme en acide acétique, et la butyrone, dans le même cas, en acide butyrique.

Par distillation sèche, lorsque la température est trop élevée, une partie de l'acétone se détruit, et on obtient l'aldéhyde correspondant à l'acide et des hydrogènes carbonés. L'acétone renferme donc l'aldéhyde de l'acide qui lui a donné naissance, et en dédoublant les formules, voici ce qu'on observe :

$$C^6 H^6 O^2 = \begin{matrix} C^4 H^4 O^2 \\ C^2 H^2 \end{matrix}$$

$$C^{14}H^{14}O^2 = \begin{matrix} C^8 H^8 O^2 \\ C^6 H^6 \end{matrix}$$

$$C^{18}H^{18}O^2 = \begin{matrix} C^{10}H^{10}O^2 \\ C^8 H^8 \end{matrix}$$

On peut expliquer ces relations d'une manière générale : soit Δ^n l'hydrocarbure simple ($\Delta = C^2H^2$)

La formule des acides sera	$\Delta^n + O^4$
Celle des aldéhydes	$\Delta^n + O^2$
Celle des acétones	$\left\{ \begin{matrix} \Delta^n + O^2 \\ \Delta^n - 1 \end{matrix} \right.$

D'où la règle suivante : «L'acétone d'une série résulte de l'union de l'aldéhyde de cette série avec l'hydrocarbure simple de la série immédiatement antérieure.» (*Comptes rendus*, 1845.)

Il y a deux cas à distinguer dans la distillation sèche des acides monobasiques : ou bien la réduction est complète, et il y a passage à un hydrocarbure de la série antérieure :

$$C^4H^4 + O^4 - C^2O^4 = C^2H^2 + H^2$$

ou bien on n'enlève qu'une partie de l'oxygène sous forme

d'eau et d'acide carbonique, et on reste dans la série de l'acide, tout en passant en même temps à la série antérieure,

$$\left\{ \begin{array}{ll} (C^8H^8 + O^4) - O^2 & = C^8H^8 + O^2 \\ \left[(C^8H^8 + O^4) + O^2\right] - C^2O^4 - H^2O^2 & = C^6H^6 \end{array} \right\} = C^{14}H^{14}O^2$$

Les acétones, d'après cette théorie, feraient partie du type hydrogène

$$\begin{array}{ll} H & C^4H^4O^2 \\ H & C^2H^2 \end{array}$$

Un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'aldéhyde, et l'autre par un hydrocarbure.

Rien ne prouve que l'aldéhyde préexiste dans les acétones : c'est une théorie spéculative. On pourrait encore lui faire le reproche de ne pas expliquer la production des éthérides.

M. Gerhardt fait de l'acétone l'éther méthylique de l'aldéhyde $\frac{C^4H^3O^2}{C^2H^3}$, et tout récemment, il y a un mois à peine, M. Stædeler a renouvelé cette théorie, en modifiant le mode de groupement des molécules. L'acide acétique, d'après lui, est un composé de méthyle : c'est de l'acide formique, dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthyle $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^4$, et l'acétate de potasse $C^2 \left\{ \begin{matrix} K \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^4$, et il nous explique la réaction produite par la chaleur au moyen des formules suivantes :

$$C^2 \left\{ \begin{matrix} K \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^4 = 2CO^2 + KC^2H^3$$

$$KC^2H^3 + C^2 \left\{ \begin{matrix} K \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^4 = 2KO + C^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^2$$

Il y aurait d'abord formation d'acide carbonique et de potassium méthyle analogue au zinc méthyle, qui, en

contact avec ce second équivalent d'acétate potassique, se transformerait en potasse et en acétone. D'après cette notation, l'aldéhyde serait $C^2\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$, et l'acétone de l'aldéhyde, dans laquelle un équivalent d'H serait remplacé par du méthyle, un sous-acétylite d'oxyde de méthyle.

Tout le groupe des acétones serait donc des combinaisons éthérées du même genre, la propione $= C^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$, la butyrone $= C^2\left\{\begin{matrix}C^6H^7\\C^6H^7\end{matrix}\right\}O^2$. Le butyral, d'après lui, aurait pour formule $C^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$.

M. Stædeler commence son travail par combattre la théorie de Kane : c'était assez de rigueur. Or, le grand reproche qu'on fait aux éthers de Kane, c'est de ne pas se comporter comme les vrais éthers, c'est-à-dire de ne pas régénérer l'acétone par l'action de la potasse. Ce qu'il y a d'étrange, c'est que M. Stædeler, adversaire déclaré de la manière de voir de Kane, en présente une à laquelle on peut juste adresser le même reproche. L'acétone traitée par la potasse n'a jamais fourni d'esprit de bois.

En outre, elle rend bien moins compte que les précédentes de la formation des éthérides.

Ce n'est pas sans une certaine hésitation qu'après ces chimistes distingués je viens à mon tour apporter une théorie. Son imperfection provenant de la rapidité avec laquelle ce travail a été fait, me sera pardonné, je l'espère. Du reste mon dernier mot sur la question des acétones n'est pas dit, l'étude que j'en présente n'est qu'une ébauche, et je compte bien un jour la compléter.

J'ai suffisamment démontré qu'on ne pouvait avec KANE assimiler les acétones aux alcools, ce sont deux classes bien tranchées, séparées par des propriétés différentes.

La manière de voir de M. PERSOZ me paraît rationelle, et je m'y rallierais si elle se prêtait mieux à l'explication des transformations des acétones.

Quant aux théories qui semblent impliquer la préexistence de l'aldéhyde, nous les rejetons entièrement. En effet, de ce qu'un corps sous l'influence de la chaleur se décompose en certains produits, nous ne pouvons conclure de là, que ces produits s'y trouvaient auparavant tout formés. La chaleur peut opérer des dédoublements, mais c'est en tant qu'elle ne dépasse pas certaines limites. L'acétate de cuivre par exemple va nous donner de l'acide acétique et de l'oxyde cuivrique. Mais lorsque la température est très-élevée, la réaction est plus profonde et plus complexe, et l'on voit alors apparaître de préférence les produits de réduction. Quand on fait traverser à la vapeur de l'alcool un tube en porcelaine porté au rouge, il se dégage des hydrogènes carbonés et de l'aldéhyde. Pour être conséquent il faudrait admettre l'aldéhyde comme partie constituante de l'alcool. Partant de cette idée, je ne vois pas pourquoi l'on n'envisagerait pas les acides organiques $C^nH^nO^4$ comme des combinaisons de l'acide carbonique avec les acétones. Faire dériver l'acétone du type hydrogène, c'est méconnaître une de ses principales propriétés, celle de donner naissance à des composés éthériformes. Il me paraît beaucoup plus naturel, plus commode surtout pour l'explication de le ranger dans le type eau

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Je ne fais pas de C^6H^5 un radical particulier analogue à l'éthyle, parce que l'on peut fort bien s'en passer; c'est simplement un hydrogène carboné, de l'hydrure d'acétyle $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}$, si l'on veut, à l'hydrogène duquel s'est substitué l'hydrogène carboné C^2H^2.

On me dira peut-être, à quoi bon tous ces types, prenons la formule brute, et dans l'éthéridification ne voyons que le fait élimination d'un équivalent d'eau et formation d'éthéride. J'avoue que cela ne me satisfait point, et lorsque je puis trouver quelque part une explication sinon rigoureuse, au moins plausible, je l'admets toujours en attendant meilleure. D'ailleurs il n'est pas exact de supposer un équivalent d'eau dans l'acétone, et pas un chimiste, à l'exception de KANE, et pour cause, n'en a admis.

J'adopte l'idée du mouvement moléculaire de M. WILLIAMSON, et je pense avec lui que les molécules ne restent pas en place, mais qu'il y a continuellement échange. Ainsi l'hydrogène carboné C^6H^5 ne reste pas invariablement lié à son équivalent H, mais sera transporté alternativement de celui-ci à un autre. Un va-et-vient perpétuel, tel est pour moi l'état normal des groupes atomiques. La présence d'un corps différent peut le troubler, et produire un mouvement inverse, une double décomposition.

Ceci établi il me sera facile de rendre un compte plus ou moins satisfaisant des phénomènes que nous offrent les acétones au contact des agents énergiques.

La formation de l'acide sulfomésitylique sera :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix} O^2 \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} 2SO^4 \right\} = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O^2 \quad \begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix} 2SO^4$$

C^6H^5 prend la place d'une molécule d'H de l'acide sulfurique, et il en résulte de l'eau et de l'acide sulfomésitylique. Dans l'éthéridification par l'acide sulfurique, il y a d'abord un premier temps formation d'acide sulfomésitylique, puis d'éthéride par une double décomposition entre ce dernier et une nouvelle molécule d'acétone; nous formulons de la manière suivante cette dernière phase:

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \; 2SO^4 \\ H \\ C^6H^5 \; O^2 \\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} H \\ H \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \begin{matrix} 2SO^4 \\ \\ O^2 \\ \end{matrix}$$

H de l'acétone remplace C^6H^5 de l'acide, il se forme deux équivalents d'éthéride, et de l'acide sulfurique qui reprendra son mouvement vis-à-vis d'une autre molécule d'acétone, et l'action ne sera pas interrompue.

Je ne me dissimule pas toutes les objections qui peuvent surgir contre cette manière de voir. Qu'on ne s'y trompe pas, je ne prétends point donner une explication mathématique du phénomène, je crois seulement m'approcher un peu plus de la vérité en essayant d'une interprétation qui n'a rien de forcé, et qui présente l'avantage de ne pas admettre la préexistence de l'eau dans les acétones.

Permis d'imprimer,

Strasbourg, le 21 août 1853.

Le président, A. LOIR.